

پیش بینی حلالیت فتوکرمیک رنگی Spiroindolinonaphthoxazine در کربن دی اکسید فوق بحرانی با استفاده از معادله‌های حالت درجه سوم

حسین ابوالقاسمی، رضا عروج*⁺، محمد مهدویان، ضحی وطنی

تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۴۵۶۳

چکیده: برای پیش بینی میزان حلالیت فتوکرمیک رنگی Spiroindolinonaphthoxazine در CO₂ فوق بحرانی در این مطالعه از دو روش استفاده شده است. در روش اول از معادله‌های حالت درجه سوم (معادله حالت ساو - ردلیش - کوانگ (SRK) و پنک - رابینسون (PR)) همراه با قوانین مخلوط سازی Huron-Vidal و در روش دوم از مدل‌های نیم تجربی ارایه شده توسط Mendez و Chrastil، برای تخمین میزان حلالیت فتوکرمیک رنگی در کربن دی اکسید فوق بحرانی استفاده شده است. با توجه به این که خواص بحرانی فتوکرمیک رنگی موجود نیستند، در این مطالعه یک روش جدید برای محاسبه پارامتر C₂ (پارامتر قوانین اختلاط) بر حسب تابعی از دما و فشار ارایه شده است. به کارگیری این روش به جای روش‌های گروه کمکی (Group contribution methods) باعث ایجاد نتیجه‌های مطلوب تری شد، به طوری که میانگین قدر مطلق خطای نسبی ۱۳/۷ درصد برای SRK-EOS و ۱۸/۱۵ درصد برای PR-EOS حاصل شد. همچنین از مدل‌های نیم تجربی اصلاح شده به وسیله ضریب‌های متغیر استفاده شد و خطای ۶/۹ درصد با استفاده از مدل Chrastil اصلاح شده و حدود ۶/۲ درصد با استفاده از مدل Mendez اصلاح شده مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: حلالیت، سیال فوق بحرانی، فتوکرمیک رنگی Spiroindolinonaphthoxazine، معادله‌های حالت درجه سوم.

KEY WORDS: Solubility, Supercritical fluid, Spiroindolinonaphthoxazine photochromic dye, Cubic equation of state.

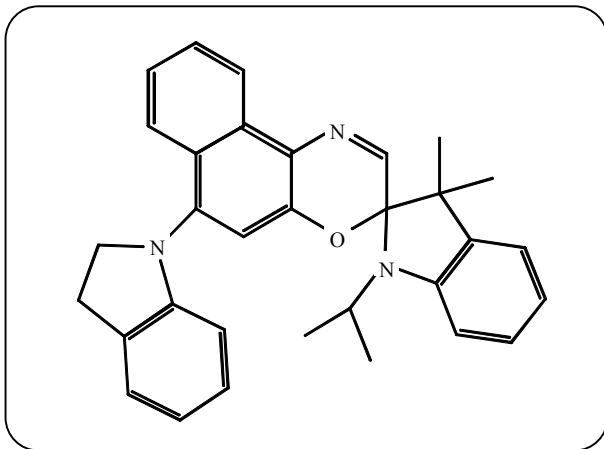
مقدمه

بازده استخراج و گزینش پذیری استخراج به وسیله تغییرهای دما و فشار و به حداقل رساندن میزان حلال مصرفی است [۱-۳]. کربن دی اکسید به خاطر خواص مطلوبش مانند غیرسمی بودن، عدم خوردگی در حالت خالص، غیرقابل اشتعال بودن، قیمت ارزان و خواص بحرانی مناسب (P_c = ۷۳٫۷ bar، T_c = ۳۱٫۱ °C) به‌طور عمده در مطالعات SFE مورد توجه قرار گرفته است [۱ و ۴].

در سال‌های اخیر توجه زیادی به استفاده از روش استخراج به وسیله سیال فوق بحرانی (SFE) به جای روش استخراج با حلال‌های آلی متداول صورت گرفته است. SFE در زمینه‌های متفاوتی مانند فرایندهای استخراج و خالص‌سازی، شیمی و بیوشیمی و در سال‌های اخیر در استخراج فلزها و فرایندهای پلیمری مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مهم‌ترین امتیازات SFE افزایش

*عجده دار مکاتبات

+E-mail: r_rouj@yahoo.com



شکل ۱- ساختار فتوکرومیک رنگی Spiroindolinonaphthoxazine [۲].

مهم‌ترین سیستم‌های فتوکرومیک، Diheterourylethene ها، Azobenzene ها و Spiroindolinonaphthoxazine ها هستند. کاربرد اصلی فتوکرومیک‌های رنگی، آغشته‌سازی و ترکیب مواد اصلی پلیمرها است. در سال‌های اخیر از سیال فوق بحرانی، برای آغشته‌سازی پلیمرها با رنگ یا دیگر مواد افزودنی استفاده می‌شود. شکل ۱ ساختار شیمیایی فتوکرومیک رنگی Spiroindolinonaphthoxazine را نشان می‌دهد. مولکول‌های فتوکرومیک دارای انعطاف پذیری بالایی بوده و از فتوکرومیک های آلی در فرایند تولید عینک های آفتابی استفاده می‌شود [۲]. در این مطالعه، مدل‌سازی میزان حلالیت فتوکرومیک رنگی Spiroindolinonaphthoxazine در دماهای ۳۰۸، ۳۱۸ و ۳۲۸ درجه کلوین و گستره‌ی فشاری ۱۰ تا ۲۶ مگا پاسکال در کربن دی اکسید فوق بحرانی مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبه مقدارهای حلالیت فتوکرومیک رنگی در کربن دی اکسید فوق بحرانی توسط Coimbra و همکارانش انجام شده است [۲].

مدل سازی حلالیت

الف - مدل‌سازی حلالیت بر اساس معادله‌های حالت

کسر مولی حل شونده (۲) در سیال فوق بحرانی (۱) با استفاده از برابر قرار دادن فوگاسیته دو فاز جامد و فوق بحرانی برای جزء حل شونده قابل محاسبه بوده و از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$y_2 = \frac{f_2^S}{\phi_2^V P} = \frac{P_2^{Sub}}{P} \frac{\exp\left(\frac{v_2^S(P - P_2^{Sub})}{RT}\right)}{\phi_2^V} \quad (2)$$

به‌طور کلی حلالیت عبارت است از غلظت یا کسر مولی حل شونده در فاز فوق بحرانی در دما و فشار معین، هنگامی که در تعادل با جزء خالص می‌باشد. به‌طور کلی میزان حلالیت دلالتی بر قابلیت استخراج نسبی ماده بر حسب تابعی از دما و فشار دارد و در شرایط کاری برای به دست آوردن استخراج مناسب ترکیب‌ها، مهم است. بنابراین، حلالیت یکی از کلیدهای مهم برای به‌دست آوردن استخراج کمی در مدت زمان معقول به وسیله‌ی کم‌ترین میزان مصرف سیال فوق بحرانی است [۵ - ۷].

علی‌رغم توجه زیادی که در دهه‌های اخیر روی SFE صورت گرفته است، تنها روش‌های محدودی برای پیش بینی میزان حلالیت یک جزء در سیال فوق بحرانی توسعه یافته‌اند. به‌طور کلی برای محاسبه میزان حلالیت در سیالات فوق بحرانی سه روش ارائه شده است که عبارت‌اند از:

- روش بر پایه چگالی.

- روش پارامتر حلالیت که در آن رفتار سیال فوق بحرانی را مانند یک مایع در نظر می‌گیرند.

- روش استفاده از معادله‌های حالت که در آن رفتار سیال فوق بحرانی مانند یک گاز فشار بالا در نظر گرفته می‌شود [۸].

فرم کلی معادله‌های درجه سوم در معادله (۱) نشان داده شده است:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{\phi(b, T) + \varphi(b, T)v + v^2} \quad (1)$$

یک معادله‌ی حالت خوب، معادله ای است که بتواند در حوالی نقطه بحرانی نیز به‌خوبی میزان حلالیت را پیش‌بینی کند [۹ و ۱۰]. برای بسیاری از مواد، ویژگی‌های فیزیکی مانند خواص بحرانی (T_c و P_c) و ضریب بی مرکزی (ω) موجود نیست و از طرف دیگر برای محاسبه ثابت‌های معادله‌های حالت، نیازمند این خواص می‌باشیم. روش معمول استفاده از روش‌های گروه‌های کمکی (GCM) برای تخمین خواص ذکر شده است [۱۱-۱۳]. به عنوان مثال، Joback و همکارانش با به کار گیری GCM میزان دمای بحرانی اتان را 338.6 K پیش بینی کردند، در حالی که میزان واقعی دمای بحرانی اتان 305.4 K می‌باشد و این تفاوت، خود سرچشمه خطا در محاسبه‌های بعدی خواهد شد [۱۴].

مدل‌های نیم تجربی که برای تخمین میزان حلالیت احتیاجی به این خواص ندارند و نتیجه‌های مطلوبی را برای همبستگی داده‌های آزمایشگاهی ایجاد می‌کنند، نیازمند اطلاعات دقیق آزمایشگاهی هستند [۶ و ۲].

جدول ۱- ثابت‌های معادله‌های (۳) و (۴).

SRK-EOS	PR-EOS
$A_i = 0.42748 \alpha_i P_{r_i} / T_{r_i}^2$	$A_i = 0.45724 \alpha_i P_{r_i} / T_{r_i}^2$
$B_i = 0.08664 P_{r_i} / T_{r_i}$	$B_i = 0.077796 P_{r_i} / T_{r_i}$
$\alpha_i(T_{r_i}) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r_i}})]^2$	$\alpha_i(T_{r_i}) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r_i}})]^2$
$m_i = 0.48 + 1.57\omega_i - 0.176\omega_i^2$	$m_i = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2$

معادله‌ی (۶) برای C_1 داریم:

$$C_1 \cong \frac{A_1}{B_1} \quad (۸)$$

مطابق معادله‌ی (۶)، C_2 به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$C_2 = \frac{A_2}{B_2} - \frac{\ln \gamma_2^\infty}{\ln \tau} \quad (۹)$$

بنابراین، با جای‌گذاری معادله‌های (۸) و (۹) در معادله‌ی (۶) خواهیم داشت:

$$\frac{A_m}{B_m} = y_1 \frac{A_1}{B_1} + y_2 C_2 \quad (۱۰)$$

در این مطالعه، بر خلاف کارهای قبلی که از روش گروه‌های کمکی استفاده کرده‌اند، تلاش بر این بوده است که یک مدل ریاضی برای C_2 ارایه شود که بتواند بدون استفاده از خواص بحرانی مقدرهای C_2 را تخمین بزند. نتیجه‌های مدل‌سازی برای مقدرهای C_2 بر حسب دما و فشار در شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب برای معادله‌های حالت SRK و PR نشان داده شده است. مطابق با شکل ذکر شده C_2 به صورت تابعی از فشار و دماست.

برای انجام عملیات مدل‌سازی از نرم افزارهای Matlab و Table curve استفاده شده است و در نهایت به کمک آنالیز ریاضی تحلیلی بهترین مدل که بتواند تمام نتیجه‌های آزمایش‌ها را ارایه دهد به صورت زیر ارایه شد:

$$C_2(T, P) = \alpha(T) - \beta(T) \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) \quad (۱۱)$$

T دما (K)، P فشار (bar) و $P_{ref} = 10.5$ bar است. $\alpha(T)$ و $\beta(T)$ نیز به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\alpha(T) = a_1 T + b_1, \quad \beta(T) = a_2 T + b_2 \quad (۱۲)$$

بعد از مدل‌سازی به کمک نرم‌افزار و مقدرهای حلالیت ثابت‌های رابطه (۱۲) برای معادله‌های حالت SRK و PR محاسبه

y_2 کسر مولی حل شونده در سیال فوق بحرانی، P_r^{Sub} فشار فرازش حل شونده در دمای سیستم، v_r^S حجم مولی جامد و φ_r^V ضریب فوگاسیته حل شونده در سیال فوق بحرانی است. در این کار پژوهشی، از معادله‌های حالت SRK و PR برای محاسبه φ_r^V استفاده شده است که شکل کلی آنها به ترتیب در معادله‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (۳)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (۴)$$

در این مطالعه، از قوانین اختلاط Huron and Vidal استفاده شده است که به صورت زیر می‌باشند:

$$B_m = \sum y_i B_i = y_1 B_1 + y_2 B_2 \quad (۵)$$

$$\frac{A_m}{B_m} = \sum y_i \left(\frac{A_i}{B_i} - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{\ln \tau} \right) \quad (۶)$$

$\ln \gamma_i^\infty$ عبارت از ضریب فعالیت در فشار بی نهایت است. ثابت‌های مورد استفاده در معادله‌های (۳) و (۴) برای معادله‌های حالت SRK و PR در جدول ۱ ارایه شده اند. برای محاسبه پارامترهای قوانین اختلاط، نیاز به ثابت‌های بحرانی و ضریب بی‌مرکزی است که این ثابت‌ها برای حلال (کربن دی‌اکسید فوق بحرانی) موجود هستند.

از آنجایی که برای فتوکرمیک رنگی خواص بحرانی و ضریب بی‌مرکزی آن موجود نیست، برای محاسبه B_2 ، با یک تقریب مناسب می‌توان b_2 را برابر با حجم مولی حل شونده در نظر گرفت و مطابق با معادله‌های b_2 و B_2 خواهیم داشت [۹]:

$$B_2 = v_r^S \frac{P}{RT} \quad (۷)$$

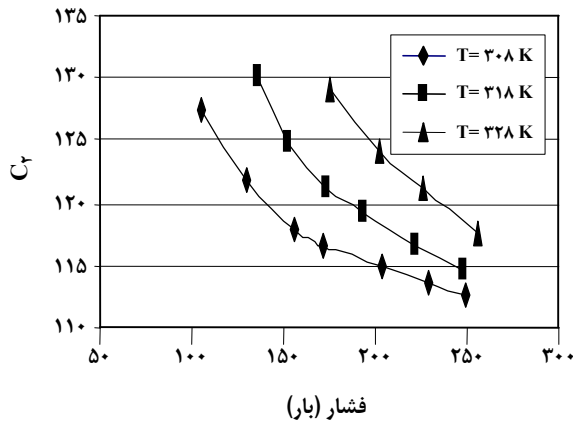
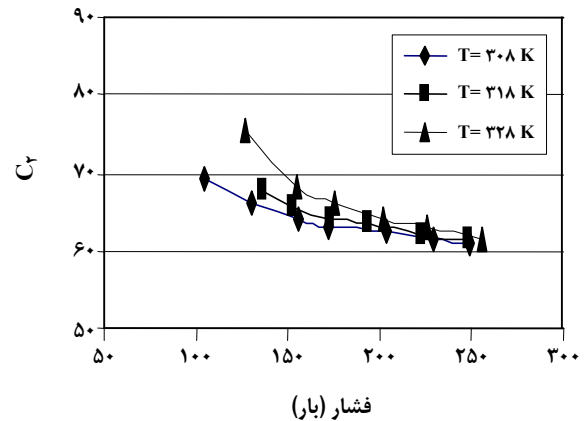
با توجه به این که می‌توان حلال را خالص در نظر گرفت، از $\ln \gamma_1^\infty$ می‌توان صرف نظر کرد که در این صورت از هم ارزی

جدول ۲- ثابت‌های معادله‌ی (۱۲).

معادله حالت	a_1	b_1	a_2	b_2
PR	۰٫۸۹	۱۴۷٫۶	۰٫۶	۱۶۹٫۳
SRK	۰٫۲۱۶	۲٫۲	۰٫۱۶۷	۴۲٫۵

جدول ۳- مقدارهای فشار فرازش فتوکرومیک رنگی.

T (K)	$P_r^{Sub} \times 10^2$ (Pa)
۳۰۸	۰٫۷۲
۳۱۸	۳٫۸۱
۳۲۸	۱۸٫۳

شکل ۳- تغییرهای C_p بر حسب دما و فشار برای PR-EOS.شکل ۲- تغییرهای C_p بر حسب دما و فشار برای SRK-EOS.

ρ چگالی کربن دی اکسید خالص (g/mlt)، S میزان حلالیت (g/lit) β ثابت مربوط به جرم مولکولی جزء حل شونده و حلال و α ثابت و برابر با $\Delta H/R$ است (ΔH مجموع آنتالپی‌های تبخیر و حل شدن حل شونده است). مدل ارایه شده توسط Mendez و همکارانش به صورت زیر است:

$$T \ln(yP) = A' + B' \rho + C' T \quad (14)$$

ثابت‌های C' ، B' ، A' با استفاده از رگرسیون داده‌های آزمایشگاهی با معادله‌ی بالا به دست می‌آیند. توضیحات کامل‌تر در مورد روش‌های نیم تجربی و تخمین حلالیت در سایر مراجع آورده شده است [۱ و ۲]. در این پژوهش، بر خلاف کارهای قبلی که ضریب‌ها را ثابت در نظر گرفته‌اند، مقدارهای k و B' به صورت تابعی از دما در نظر گرفته شده‌اند و نتیجه‌های مدل سازی نشان داده است که پیروی آنها بر حسب دما خطی است و به صورت زیر ارایه شده‌اند:

$$k = n_1 T + m_1 \quad (15)$$

$$B' = n_2 T + m_2 \quad (16)$$

بعد از مدل سازی به کمک نرم افزار Table curve و با کمک داده‌های آزمایشگاهی، ثابت‌های مدل *Chrastil* اصلاح شده

و در جدول ۲ آورده شده است. لازم به ذکر است که چنین معادله‌ای در پیش توسط سایر پژوهشگران ارایه نشده است. ضریب فوگاسیته در فاز گازی را با توجه به فرضیه‌های انجام گرفته می‌توان محاسبه کرد. با توجه به اینکه ضریب فوگاسیته تابع کسر مولی حل شونده در سیال فوق بحرانی است، یک روش حدس و خطا برای محاسبه غلظت حل شونده در فاز فوق بحرانی نیاز است.

با توجه به اثر P_r^{Sub} بر γ_2 ، مقدارهای P_r^{Sub} در دماهای متفاوت برای فتوکرومیک رنگی در جدول ۳ ارایه شده است.

ب- مدل سازی حلالیت بر اساس مدل نیم تجربی

در ادامه این کار پژوهشی از مدل‌های نیم تجربی *Chrastil* و *Mendez* نیز برای مقایسه نتیجه‌ها استفاده شده است. مدل *Chrastil* میزان حلالیت حل شونده در سیال فوق بحرانی را به چگالی سیال خالص فوق بحرانی و دمای مطلق مربوط می‌سازد. این مدل بر پایه این فرض که یک مولکول حل شونده A با k مولکول از حلال B تشکیل کمپلکس AB_k را می‌دهد، است. شکل معادله‌ی *Chrastil* به صورت زیر است [۱۵]:

$$\ln S = k \ln \rho + \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (13)$$

جدول ۴- ثابت‌های مدل *Chrastil* اصلاح شده.

n_1	۰٫۰۳۷۷
m_1	-۲٫۴۹۲۹
α	۱۷۶۳٫۰۷۵
β	-۱۲۳٫۰۰۷۵

جدول ۵- ثابت‌های مدل *Mendez* اصلاح شده.

A'	۴۰٫۱۹۸
n_2	-۰٫۰۰۲۰
M_2	۵٫۴۵۹۷
C'	-۱۴۷۱۶٫۶۹۹

جدول ۶- مقایسه‌ی AARD % برای حلالیت فتوکرومیک رنگی.

	<i>Mendez</i>	<i>Chrastil</i>	<i>SRK-EOS</i>	<i>PR-EOS</i>
<i>Coimbra</i> و همکارانش	۶٫۳	۷٫۹	۲۸٫۱۴	۲۴٫۶۵
این کار تحقیقاتی	۶٫۲	۶٫۹	۱۳٫۷۰	۱۸٫۱۵

سیال فوق بحرانی افزایش می‌یابد که این باعث بالا رفتن قدرت حلالیت و در نتیجه افزایش کسر مولی جزء حل شونده در سیال فوق بحرانی می‌شود.

در شکل ۴ مشاهده می‌شود که در نزدیکی نقطه بحرانی ($T = 30^\circ C$) در فشارهای متفاوت، معادله‌ی حالت، خطای به‌نسبت محسوسی را با نتیجه‌های تجربی دارد. این نشان می‌دهد که با توجه به حساسیت بالای چگالی سیال فوق بحرانی به دما و فشار در حول و حوش نقطه بحرانی، معادله‌های حالت قادر به پیش‌بینی مطلوب حلالیت در این ناحیه نیستند.

مطابق شکل‌های ۷، ۸ و ۹ مشاهده می‌شود که مدل‌های نیم تجربی به طور مناسبی داده‌های آزمایشگاهی را پیش‌بینی می‌کنند و میزان خطای پایینی را ارائه می‌دهند. میانگین قدر مطلق خطای نسبی (AARD %) برای میزان حلالیت حل شونده رنگی در کربن دی‌اکسید فوق بحرانی (y_2) برای مدل‌های ذکر شده از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$AARD(\%) = \frac{1}{n} \left| \sum \frac{y_{r,exp} - y_{r,calc}}{y_{r,exp}} \right| \times 100 \quad (19)$$

که n تعداد نقاط تجربی است.

در جدول ۶ مقادیرهای AARD % محاسبه شده در این مقاله با آنچه توسط *Coimbra* و همکارانش برای فتوکرومیک رنگی انجام داده‌اند، مقایسه شده است (ضریب‌های مدل *Chrastil*، $\beta = -4.13$ ، $\alpha = -76.05$ ، $k = 92$ ، $C' = 24.7$ و $B' = 4.8$ برای مدل *Mendez* توسط *Coimbra* گزارش

معادله‌ی (۱۷) به دست آمده و در جدول ۴ آورده شده است.

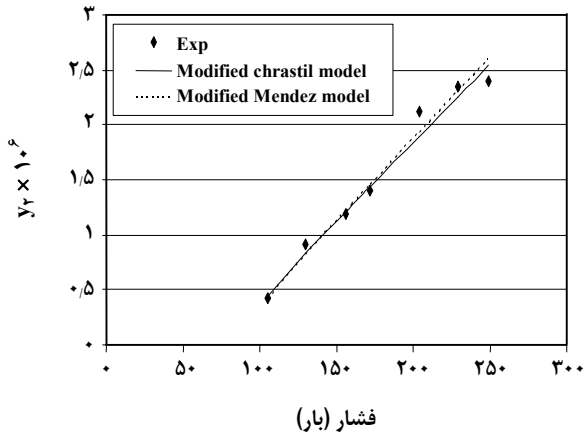
$$\ln S = (n_1 T + m_1) \ln \rho + \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (17)$$

به طور مشابه با جای‌گذاری معادله‌ی (۱۶) در معادله‌ی (۱۴)، مدل *Mendez* اصلاح شده حاصل می‌شود که ثابت‌های آن در جدول ۵ آورده شده است.

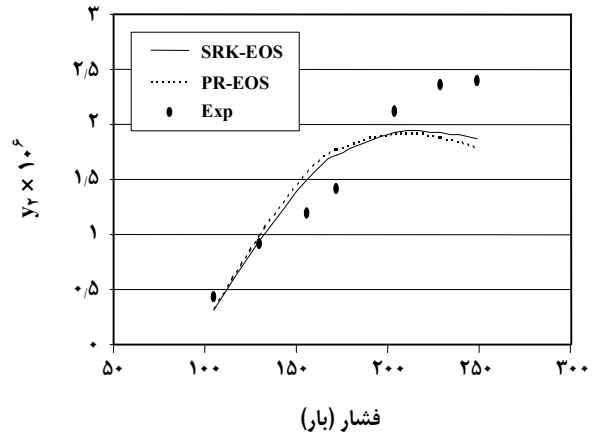
$$T \ln(yP) = A' + (n_2 T + m_2) \rho + C' T \quad (18)$$

نتیجه‌ها و بحث

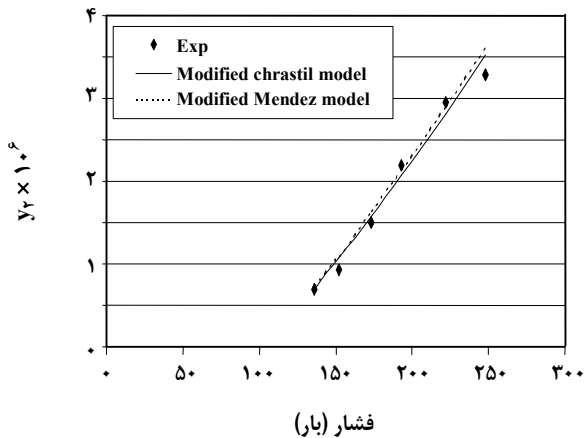
بعد از مدل‌سازی پارامتر C_p و به دست آوردن ثابت‌های معادله‌های نیم تجربی، مقادیرهای y_2 در دما و فشارهای متفاوت محاسبه و نتیجه‌ها در شکل‌های ۴ تا ۹ نشان داده شده است. در مورد حلالیت فتوکرومیک رنگی مشاهده می‌شود که با افزایش دما ابتدا میزان حلالیت افزایش و بعد کاهش می‌یابد، زیرا افزایش دما از یک سو باعث افزایش فشار فرازش جزء حل شونده و از طرف دیگر باعث کاهش چگالی سیال فوق بحرانی می‌شود. بسته به این که کدام عامل غالب است حلالیت تغییر می‌کند. با دقت در شکل‌های ۴، ۵ و ۶ مشخص می‌شود که در فشار ثابت ۲۰۰ بار، ابتدا از دمای ۳۰۸ تا ۳۱۸ کلوین میزان حلالیت افزایش می‌یابد (افزایش فشار فرازش حل شونده عامل غالب است) و سپس از دمای ۳۲۸ K به بعد میزان حلالیت کاهش می‌یابد (کاهش چگالی سیال فوق بحرانی عامل غالب است). همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، میزان حلالیت افزایش می‌یابد زیرا که با افزایش فشار در دمای ثابت، چگالی



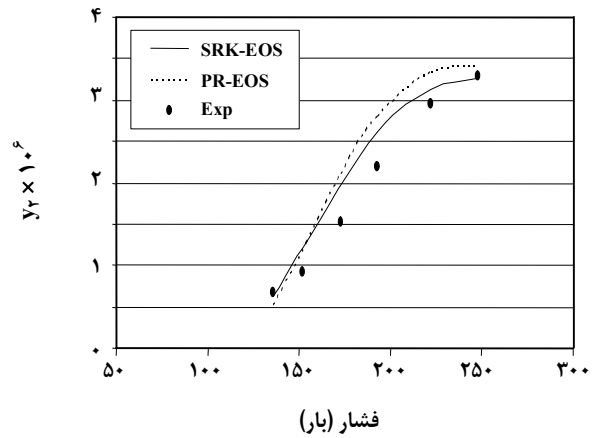
شکل ۷- مقدارهای حلالیت فتوکرمیک رنگی در CO₂ فوق بحرانی در دمای ۳۰۸ K.



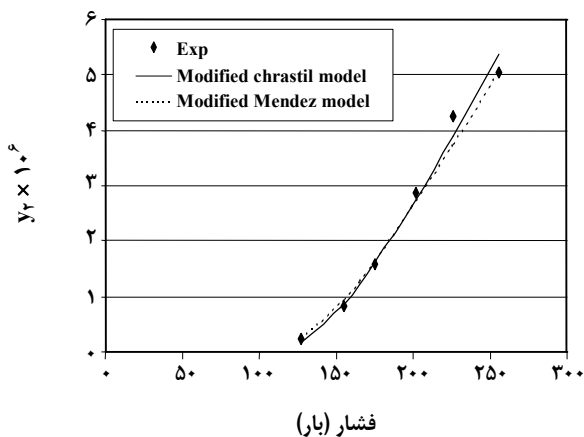
شکل ۴- مقدارهای حلالیت فتوکرمیک رنگی در CO₂ فوق بحرانی در دمای ۳۰۸ K.



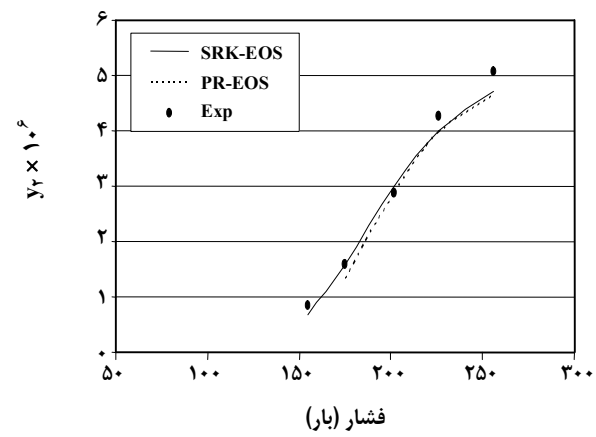
شکل ۸- مقدارهای حلالیت فتوکرمیک رنگی در CO₂ فوق بحرانی در دمای ۳۱۸ K.



شکل ۵- مقدارهای حلالیت فتوکرمیک رنگی در CO₂ فوق بحرانی در دمای ۳۱۸ K.



شکل ۹- مقدارهای حلالیت فتوکرمیک رنگی در CO₂ فوق بحرانی در دمای ۳۲۸ K.



شکل ۶- مقدارهای حلالیت فتوکرمیک رنگی در CO₂ فوق بحرانی در دمای ۳۲۸ K.

جدول ۶ برای مدل Mendez محسوس‌تر است. بنابراین، پیشنهاد می‌شود سایر پژوهشگران در استفاده از مدل نیم تجربی از ضریب‌های مشابه این کار تحقیقاتی استفاده کنند.

تاریخ دریافت: ۱۵/۷/۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۵/۱۲/۱۴

شده است). نتیجه‌ها نشان می‌دهد که به کارگیری C_p بر حسب دما و فشار در مدل ارایه شده در این مطالعه برای معادله‌های حالت باعث کاهش محسوسی در میزان خطا شد. به کارگیری ضریب‌های متغیر نیز برای معادله‌های نیم تجربی باعث کاهش میزان خطا شد که میزان کاهش خطا مطابق با

مراجع

- [1] Abolghasem Jouyban, Hak-Kim Chan, and Neil R. Foster, Mathematical Representation of Solute Solubility in Supercritical Carbon Dioxide using Empirical Expressions, *Journal of Supercritical Fluids*, **24**, p. 19 (2002).
- [2] Coimbra, P., Gil, M.H., Duarte, C.M.M., Heron, B.M. and de Sousa, H.C., Solubility of a Spiroindolinonaphthoxazine Photochromic dye in Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Determination and Correlation, *Fluid Phase Equilibria*, **238**, p. 120 (2005).
- [3] Yoshihiro Meguro, Shuichi Iso, Takayuki Sasaki, and Zenko Yoshida, Solubility of Organophosphorus Metal Extraction in Supercritical Carbon Dioxide, *Anal Chem.*, **70**, p. 774, (1998).
- [4] Fleur Bordet, Jean-P. Passarello, Thierry Chartier, Roland Tufeu, and Jean F. Baumard, Modelling Solutions of Hydrocarbons in Dense CO₂ Gas, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, p. 1219 (2001).
- [5] Mustafa Z. Ozel, Keith D. Bartle, Anthony A. Clifford, and Mark D. Burford, Extraction, Solubility and Stability of Metal Complexes Using Stainless Steel Supercritical Fluid Extraction System, *Analytica Chimica Acta*, **417**, p. 172 (2000).
- [6] Ruth Murga, Maria Teresa Sanaz, Sagrario Beltran, and Jose Luis Cabezas, Solubility of Three Hydroxycinnamic Acids in Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, **27**, p. 239, (2003).
- [7] William Cross, Jr., Aydin Akgerman, and Can Erkey, Determination of Metal-Chelate Complex Solubilities in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, p. 1765 (1996).
- [8] Trabelsi, F., Abaroundi, K. and Recasens F., Predicting the Approximate Solubilities of Solids in Dense Carbon Dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, **14**, p.151 (1999).
- [9] Soave, G., A Simple Model for the Supercritical Extraction of Solids, *Journal of Supercritical Fluids*, **19**, p. 19 (2000).
- [10] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and Gomes de Acevedo, E., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentic-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1986).
- [11] Leonidas Constantinou, and Rafiqul Gani, New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds, *AIChE Journal*, **40**, p. 1697 (1994).
- [12] Didier Dalmazzone, Anna Salmon, and Sofiana Guella, A Second Group Contribution Method for Prediction of Critical Temperature and Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds,

Fluid Phase Equilibria, **242**, p. 29 (2006).

- [13] Coimbra, P., Duarte, C.M.M. and de Sousa, H.C., Cubic Equation of State Correlation of the Solubility of some anti-inflammatory Drugs in Supercritical Carbon Dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, **239**, p. 188 (2006).
- [14] Joback, K.G. and Reid, R.C., *Chem. Eng. Commun.*, **57**, p. 233 (1987).
- [15] Chrastil, F.J., Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases, *phys. Chem.*, **86**, p. 3016, (1982).